Über

α-Methylpyrrolin, n-Methyl-α-methylpyrrolin

und

n-Methyl-α-methylpyrrolidin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Robert Hielscher

aus Klettendorf (Schlesien).

Breslau 1898.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

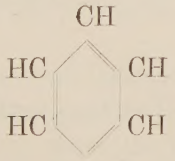
Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0042

Die wichtige Rolle, welche in verschiedenen Fällen das Pyridin bei der Alkoloid-Erforschung gespielt, scheint jetzt auf Grund fortlaufender Untersuchungen, die in neuerer Zeit über Pflanzenbasen gemacht wurden, einem andern Körper, dem Pyrrol zuzufallen, sodass das Interesse der chemischen Welt stark auf diesen, in jeder Hinsicht dem Pyridin so nahestehenden Körper gelenkt worden ist. Durch die im Folgenden dargelegten Untersuchungen hat das Pyrrol, beziehungsweise die von ihm abzuleitenden Verbindungen, das Pyrrolin, und ganz vorzüglich das Pyrrolidin so an Bedeutung gewonnen, dass ihm gegenwärtig fast dieselbe Stellung unter den organischen Grundverbindungen gebührt, die das Piperidin schon lange einnimmt.

Der erste Anschluss der Pyrrol- an die Pyridingruppe ist durch Überführung des Pyrrols in Monobrom und Monochlorpyridin erreicht worden. Vergleicht man die Formeln des Pyrrols und Pyridins und auch die ihrer Derivate, so fällt einmal die Analogie, die zwischen diesen beiden stickstoffhaltigen Kernen existiert, ein andermal auch die Analogie, welche beide mit dem Benzol gemein haben, in die Augen.



Pyridin

$C_5H_4(CH_3)N$
Methylpyridin.
(α-, β-, γ-Picolin)

$C_5 H_3 (CH_3)_2 N$
Dimethylpyridin.

$C_5 H_4 (COOH) N$
α-, β-, γ-Pyridincarbonsäure.

Pyrrol.

$C_4 H_4 (CH_3) N$
α-β-Methylpyrrol.

$C_4 H_3 (CH_3)_2 N$
Dimethylpyrrol.

$C_4 H_4 (COOH) N$
α-, β-Pyrrolcarbonsäure.

Die geringe Beständigkeit des Pyrrols und seiner Derivate scheint die Annahme einer unvollständigen Pyridingruppe zu unterstützen, und würde es also durch Aufnahme eines fünften Kohlenstoffatoms in Pyridin übergehen. Jedoch ist, obwohl das Pyrrol schon des öfteren aus Substanzen der Pyridinreihe [1]) erhalten worden ist, noch niemals eine directe Umwandlung des Pyrrols in Pyridin beobachtet worden. Ciamician und Dennstedt [2]) erhielten zwar durch Einwirkung von Chloroform auf die Kaliumverbindung des Pyrrols eine Base, welche die Formel eines Chlorpyridins „$C_5 H_4 Cl N$“ hatte. Jedoch wollte es in keiner Weise gelingen, das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, ja das Chloratom widerstand selbst den stärksten Reduktionsmitteln. Durch Natriumamalgan in alkoholischer oder saurer Lösung konnte nur ein Wasserstoffadditionsprodukt, ohne Ersetzung des Chlors erhalten werden. Auch die Hoffnung vermittelst Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium anstatt zu einer chlorierten Base direkt zum Pyridin zu gelangen, erwies sich als trügerisch.

Den bestehenden Zusammenhang zwischen der Reihe des Pyrrols und derjenigen des Pyridins festzustellen, gelang

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 129.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, p. 1153.

erst durch Einwirkung des Bromoforms[1]) auf Pyrrolkalium. Hierbei wurde eine Verbindung Monobrompyridin erhalten, welches man identisch mit dem von A. W. Hofmann[2]) durch directe Einwirkung des Broms auf Pyridin erhaltenen Brompyridin nachweisen konnte. Ferner wurde durch Reduktion des aus Pyrrol erhaltenen Monobrompyridins[3]) mittelst Zink und Salzsäure Pyridin erhalten und zwar auf diese Weise die Überführung des Pyrrols in Pyridin vollständig erreicht.

Von den Untersuchungen, auf Grund welcher man da, wo man seit langem ausschliesslich die Gegenwart hydrierter Pyridinkerne vermutete, das Vorhandensein des Pyrrols, beziehungsweise seines Abkömmlings des Pyrrolidinringes annehmen musste, sei hier zunächst der wichtigen Arbeit von A. Pinner[4]), die namentlich in letzter Zeit durch die Beobachtungen von F. Blau[5]) und A. Pictet unterstützt worden ist, gedacht.

Pinner erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin zwei Bromderivate. Im ersten Fall verlief die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + 10\,Br + H_2O =$$
$$C_{10}H_{10}Br_2N_2O.HBr_3 + 5\,HBr.$$

Im zweiten Falle nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + 12\,Br + 2\,H_2O =$$
$$C_{10}H_8Br_2N_2O_2.HBr + 9\,HBr.$$

Die Zersetzung dieser beiden gebromten Verbindungen durch Basen wurde nun entscheidend für die Aufklärung der Constitution des Nicotinmoleküls. Es entstehen hierbei

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, p. 1172.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, p. 988.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, p. 724.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 294 u. 27, p. 1053.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 2535.

aus der Verbindung $C_{10} H_{10} Br_2 N_2 O$, die von Pinner Dibromcotinin genannt wurde:

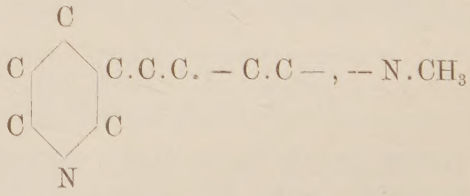
1) Methylamin,
2) Oxalsäure,
3) die Verbindung $C_7 H_7 NO$, die von Engler und Kiby[1]) beschrieben ist.

Aus der anderen Verbindung, die Dibromticonin ($C_{10} H_8 Br_2 N_2 O_2$) benannt wurde, entstehen:

1) Methylamin,
2) Malonsäure,
3) Nicotinsäure.

Diese Thatsachen besagen demnach, dass das Nicotin ein Pyridinderivat sein, und dass das zweite Stickstoffatom im Nicotin mit Methyl verbunden sein muss. Die Herleitung des Nicotins von einem Dipyridin ist hiermit also unmöglich.

Da nun ferner einmal neben Methylamin, Oxalsäure $C_2 H_2 O_4$ und die Verbindung $C_7 H_7 NO$, ein zweites Mal neben Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure entstehen, so muss der Zusammenhang der drei Bruchstücke wohl so sein, dass

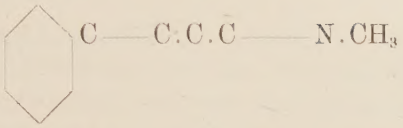


der Kohlenstoff der Oxalsäure sich am letzten Kohlenstoff der Verbindung $C_7 H_7 NO$ befindet.

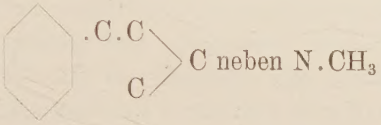
Lägen die Verhältnisse anders, so könnte eine Bildung der Nicotinsäure und Malonsäure aus $C_{10} H_8 Br_2 N_2 O_2$ nicht erfolgen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, p. 597.

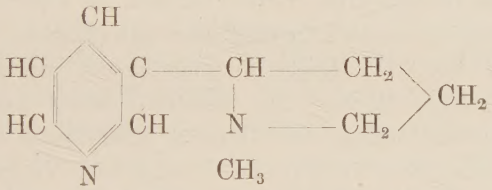
Die einzelnen Teile sind also



Im Nicotin befindet sich demnach die zusammenhängende Gruppe



Alle bekannten Thatsachen aber kennzeichnen das Nicotin als tertiäre Base. Seine Konstitution würde demnach folgende sein.



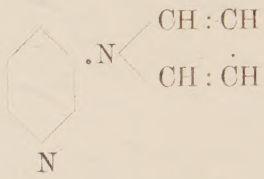
Das Nicotin wäre also ein Condensationsprodukt von Pyridin mit Methylpyrrolidin. Bemerkt sei dabei noch, dass aus den Versuchen von A. Pinner mit Bestimmtheit das Vorhandensein des $N.CH_3$ hervorgeht, dass aber die Verteilung der Wasserstoffatome nicht ebenso sicher gestellt ist. Eine weitere Unterstützung für die Annahme, dass das Nicotin ein n-Methyl-$\alpha\,\beta$-pyridilpyrrolidin ist, liefern die Arbeiten von F. Blau [1]) und A. Pictet und Crépieux. [2])

Letztere beide erhielten aus

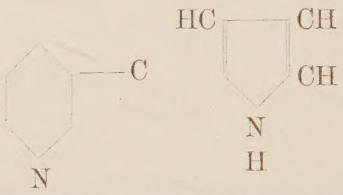
---

[1]) Ber d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 2535.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 1904.

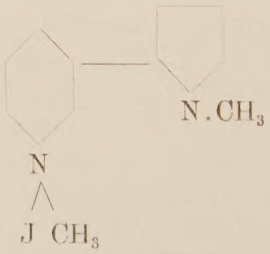
n-β-Pyridilpyrrol



durch Umlagerung ein α-β-Pyridilpyrrol



welches ein Methylderivat des von Cahours und Etard durch Oxydation des Nicotins vermittelst Ferricyankalium erhaltenen Isodipyridins, dessen Namen, da währenddem seine Beziehung zu einem Dipyridil sehr unwahrscheinlich gemacht worden war, in Nicotyrin umgetauscht worden zu sein schien. Zum Beweis der Identität dieser beiden Körper konnten aus Mangel an Material analytische Daten leider nicht angegeben werden; doch zeigte ein Vergleich unseres Körpers, welcher durch Jodmethyl in ein Jodmethylat von der Formel



übergeführt war, mit dem von Blau dargestellten Nicotyrinjodmethylat in allen Eigenschaften wie krystallinisches Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Nüance der Fichtenspanreaktion die vollkommenste Übereinstimmung, so dass eine

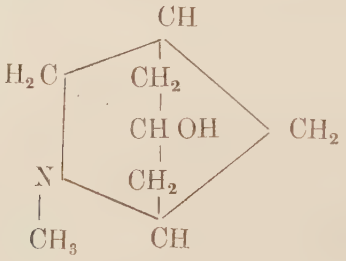
enge Verwandtschaft beider Körper gar nicht zu bezweifeln ist.

Ein weiteres besonderes Interesse beansprucht ferner die Beobachtung C. Liebermanns, der die Hygrinsäure, als N-Methylpyrrolidincarbonsäure erkannte und zusammen mit Cybulsky[1]) das N-Methylpyrrolidin daraus gewinnen konnte.

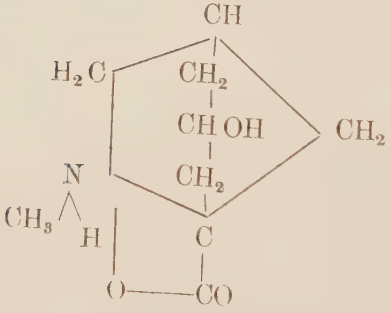
Über die Hygrinsäure, welche zuerst von Kühling und Liebermann[2]) dargestellt worden war, liegen nur wenig Beobachtungen vor, und somit war eine weitere Untersuchung der Hygrinsäure erforderlich. Nachdem noch Ladenburg später zusammen mit H. H. Wendler und Karau gezeigt hatte, dass die Hygrinsäure mit keiner der drei Pyridinmonocarbonsäuren identisch sei, suchte man eine weitere Aufklärung in der Richtung, dass in der Hygrinsäure die Carbonsäure einer dem Pyridin gleich zusammengesetzten und in jeder anderen Hinsicht auch ähnlichen Base enthalten sei. Man zog zunächst die verschiedenen Methylpyrrolidine in Betracht, und konnte von Liebermann und Cybulsky auch in der That als Spaltungsprodukt der Hygrinsäure ein solches, und zwar das n-Methylpyrrolidin durch seine Eigenschaften und die Analyse nachgewiesen werden. Die Methode von J. Herzig und H. Meyer[3]) zur Bestimmung am Stickstoff vorhandener Methylgruppen gab ausserdem noch die erwünschte Gelegenheit auch diesen Punkt in der Constitution der Base besonders festzustellen und die Constitution der Hygrinsäure als n-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure scharf zu beweisen. Eine weitere Erwähnung verdienen ferner die Untersuchungen Willstätters[4]), da dieselben die Annahme des Pyrrolidinringes in den Tropinbasen wahrscheinlich machen. Das Grundprincip der G. Merlingschen Auffassung, die 1891 aufgestellt wurde, besteht darin, dass Tropin und Ecgonin ein gesättigtes Doppelringsystem, eine

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges, 28, p. 578.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, p. 407.
[3]) Monatshefte 15, p. 613.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, p. 731.

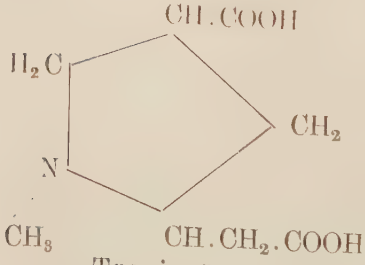
Combination eines stickstoffhaltigen Ringes mit einem Polymethylenring enthalten, dass beide Alkoloïde keine ungesättigten Verbindungen mit offener Seitenkette sind. Neben den Merlingschen Formeln würde diesem Princip aber ebenfalls eine Anordnung, welche in Verbindungen der Tropin- und Ecgonin-Gruppe die Combination eines N-Methylpyrrolidinringes mit dem Cyclohexan darstellt, entsprechen.



Tropin.



Ecgonin.



Tropinsäure.

Es würde diese Annahme ferner eine bessere ungezwungene Erklärung der Umwandlungen ermöglichen, welche bei dem Tropin, dem Ecgonin und der Tropinsäure beobachtet worden sind.

Ebenso wie der Dampf überhitzter Hygrinsäure und auch überhitzter Dampf von Hygrin den mit Salzsäure benetzten Fichtenspan rot färben, so ist diese Pyrrolreaktion genau ebenso bei der Tropinsäure, ferner dem Ecgonin, bei der Ecgoninsäure und auch beim Tropinon beobachtet worden. Allerdings wird hier noch solange an den Merlingschen Constitutionsformeln festzuhalten sein, bis ein begründendes Beweismaterial für die Annahme eines Pyrrolidinringes in den Verbindungen der Tropin- und Ecgoningruppe vorliegen wird.

Im Anschluss an diese Darlegungen war es das Ziel der folgenden praktischen Arbeit auf synthetischem Wege zu Abkömmlingen des Pyrrols zu gelangen, sowie ihre Eigenschaften und physikalischen Constanten zu bestimmen.

Praktischer Teil.

Ueber α-Methylpyrrolin, n-Methyl-α-methylpyrrolin und n-Methyl-α-methylpyrrolidin.

Zur Darstellung der Abkömmlinge des Pyrrols benutzte ich den Acetopropylalkohol. Nach Angabe von Lipp[1]) lässt man, zur Darstellung dieses, in gewissen Mengeverhältnissen

Acetessigester,
Aethylenbromid und
Natriumalkoholat

sieben bis acht Stunden auf dem kochenden Wasserbade aufeinander einwirken.

Es verläuft dann die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ CO.O\,C_2\,H_5 \end{array} + C_2\,H_4\,Br\,Br + C_2\,H_5\,O\,Na =$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.Na \\ | \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array} + C_2\,H_4\,Br\,Br + C_2\,H_5\,O\,H =$$

[1]) Ber. 22, I, S. 1196.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.C_2H_4Br + NaBr + C_2H_5.OH \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array}$$

Von dem Kolbeninhalt wird der gebildete Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl abgehoben. Es wird dieses dann, um es von dem unveränderten Acetessigester zu befreien, mit kalihydrathaltigem Wasser geschüttelt. Darauf wird das Öl, welches jetzt ein Gemenge von unverändertem

Acetylenbromür,
Bromaethylacetessigester und
Diacetadipinsäureester

darstellt, behufs Spaltung und Verseifung des

Bromaethylacetessigesters

nach dem Versetzen mit Wasser und Salzsäure (Sp. G. 1,10) vier bis fünf Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht.

Es zersetzt sich dann der Bromaethylacetessigester nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH-CH_2-CH_2-Br + H.OH & = & CH_2-CH_2-CH_2-Br \\ | & & \quad + CO_2 \\ CO.OC_2H_5 & & \quad + C_2H_5OH \end{array}$$

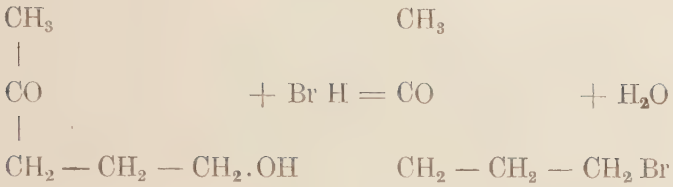
in Acetopropylbromid, Kohlensäure und Alkohol.

Dieses Acetopropylbromid wird nach folgender Gleichung, unter der weiteren Einwirkung von Wasser und Säure, zu Acetopropylalkohol und Bromwasserstoffsäure verseift.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2.Br \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CH_2 - CH_2.OH \end{array} + HBr.$$

Es befindet sich der Acetopropylalkohol in der wässrigen Lösung des Kolbeninhalts. Aus dieser, nachdem sie von dem restierenden Öl getrennt, wird der Acetopropylalkohol durch Pottasche abgeschieden, hierauf abgehoben, mit Kalicarbonat getrocknet und durch Erhitzen im Fraktionskölbchen bis auf 130° der gebildete Aethylalkohol abdestilliert. Unter einem Drucke von 110—130 mm. erhielt ich ungefähr 8—10 gr. eines bei 146—147° übergehenden Alkohols. Dieser Acetopropylalkohol wurde nach Lipp in das Brompropylmethylketon übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Alkohol in das 4—5 fache Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen, nach $^1/_2$stündigem Stehen die nun braunrot gefärbte Flüssigkeit in das 5—6 fache Volumen auf 0° abgekühlten Wassers gegossen und dann, um einer Rückwärtszersetzung des sehr leicht zersetzlichen Körpers vorzubeugen, mit Äther möglichst schnell ausgesogen und in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde der Äther bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert und das Bromür im Vacuum destilliert, wo es dann bei einem Druck von 60—65 mm zwischen 105—107° übergeht.

Der Vorgang bei der Bromierung spielt sich nach folgender Gleichung ab:

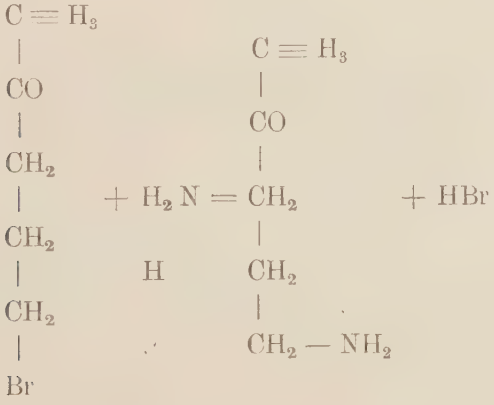


Dies so erhaltene Acetopropylbromid wurde der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak ausgesetzt.

Es können nun bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetopropylbromid zwei Möglichkeiten eintreten.

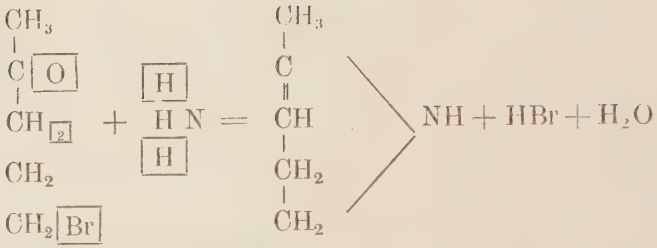
Erstens kann, unter Bildung von Bromwasserstoff die Reaktion ohne Wasserabspaltung verlaufen. In diesem Falle erhält man ein Amidoketon.

Es spielt sich der Vorgang dann nach folgender Gleichung ab:



Oder es kann bei obiger Reaktion auch sofort eine Wasserabspaltung erfolgen. In dem Fall gelangt man dann zu einem methylierten — Pyrrolinringe.

Die Umsetzung wäre dann folgende:



Obenstehende Formel lässt dann ein α-Methyl-Pyrrolin annehmen.

Die Bildung der Amidoketone erfolgt nun, wie bereits Lipp[1]) in seinen Arbeiten bei der Einwirkung von Acetobutylalkohol auf Ammoniak hervorhebt, nicht, oder besser gesagt, nur vorübergehend. So wie die Hydroxylsäuren, welche die Hydroxylgruppe in γ- oder δ-Stellung besitzen, innerhalb je eines Moleküls Wasser abspalten und Laktone liefern, so ist es auch wahrscheinlich, dass Amidoketone, welche das Amid in γ- oder δ-Stellung zu der Carbonylgruppe enthalten, innerhalb des Moleküls Wasser abspalten und in Basen übergehen. So wurde auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon kein Amidoketon, sondern, wie die Untersuchung ergab, eine secundäre Base, die ein Molekül Wasser weniger enthält als das Keton, erhalten.

α-Methylpyrrolin.

$C_5 H_9 N$.

Ich brachte 25 gr Brompropylmethylketon und die doppelte berechnete Menge von 10% alkoholischem Am-

[1]) Lipp. Annalen 289.

moniak zusammen. Für 25 gr Brompropylmethylketon sind bei der Einwirkung von einem Molekül Brompropylmethylketon auf ein Molekül Ammoniak 26 gr der 10% alkoholischen Ammoniaklösung berechnet; die doppelte Menge wäre also 52 gr. Zu der alkoholischen Ammoniaklösung, die sich in einem Erlmeyer befand, wurden unter öfterem Umschütteln die 25 gr Brompropylmethylketon zugesetzt. Nach einhalbstündigem Stehen und andauerndem Schütteln fand eine Erwärmung auf 45—50° statt, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Bromammon. Nach 48stündigem Stehenlassen der Lösung wurde das ausgeschiedene Bromammon abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde dann mit Salzsäure übersättigt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Er löste sich in demselben bis auf eine ziemlich beträchtliche, schwarze, harzig aussehende Masse. Von dieser wurde er durch Filtration getrennt.

In dem Filtrat wurde die Base durch Kalihydrat abgeschieden und darauf mit Wasserdampf überdestilliert. Fast die gesamte Menge der Base war in den ersten 175—200 ccm des Destillats enthalten. Es reagierte zwar nachher das übergehende Wasser immer noch alkalisch, jedoch konnte, auch wenn das Destillat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, dieser Auszug mit Salzsäure übersättigt und eingedampft wurde, stets nur eine ganz minimale Menge eines festen Rückstand erhalten werden.

Aus dem Destillat nun wurde die Base durch Kalicarbonat abgeschieden, in dem Scheidetrichter getrennt und mit festem Kalicarbonat auf dem Wasserbade unter Erwärmen auf 60—70° getrocknet. Es ist die Base stark ammoniakhaltig und findet bereits bei geringem Erwärmen ein heftiges Entweichen von Ammoniak statt, was der Flüssigkeit den Anschein des Siedens giebt. Unter Rückflusskühlung wurde so auf dem Wasserbade 3—4 Stunden getrocknet, während welcher Zeit die hellgelblich gefärbte Base unter Zersetzung eine braune Farbe angenommen hatte.

Darauf wurde die Base von der abgeschiedenen Lauge

getrennt und weitere 24 Stunden mit geschmolzenem Kalicarbonat stehen gelassen.

Bei meinem ersten Versuch, die Base mit festem Kalihydrat zu trocknen, hatte sich bereits nach kurzem Erwärmen, was die leichte Zersetzlichkeit der ungesättigten Base kennzeichnete, der ganze Kölbcheninhalt zu einer dicken, zähen, flüssigen Masse von roter Farbe verwandelt, unter vollkommener Zerstörung der Base.

Es wurde dann die rückständige Base, aus der sich nun kein Wasser mehr abgeschieden hatte, unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei bräunte sich der Kolbeninhalt mehr und mehr, und konnte ich einen konstanten Siedepunkt infolge der Zersetzung nicht erhalten. Der grösste Teil des Kolbeninhalts ging neben Vor- und Nachlauf zwischen 93° und 98° über. Durch Fraktionirung erhielt ich daraus einen grösseren Teil einer constant zwischen 95° und 97° übergehenden Flüssigkeit.

Ein zweites Mal versuchte ich die getrocknete Base im Vacuum zu destillieren. Sie ging hier, neben Vor- und Nachlauf, unzersetzt unter einem Druck von 110—115 mm bei einer Temperatur von 50°—51° über.

Die Ausbeute der rein siedenden Base blieb stets beträchtlich hinter der Theorie zurück. Im günstigsten Falle betrug sie 20—25% derselben.

Die Analysen der Base ergaben folgende Resultate.

I. 0,154 gr Substanz ergaben

0,4074 gr CO_2 — 0,1530 gr H_2O
0,1111 gr C — 0,1070 gr H

II. 0,2004 gr ergaben

0,5295 gr CO^2 — 0,2025 gr H_2O
0,1444 gr C — 0,0225 gr H

I. 0,1350 gr Substanz ergaben nach Dumas 20,6 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerstand von 759,8 mm.

II. 0,1501 gr Substanz ergaben nach Dumas 22,4 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 754,4 mm.

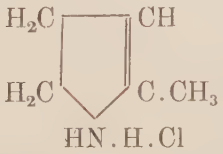
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
72,29 % C	72,14 % C	72,06 % C
10,84 % H	11,05 % H	11,23 % H
16,87 % N	17,19 % N	17,06 % N

Das α-Methyl-pyrrolin ist eine piridinartig riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Das Sp. G. des α-Methyl-pyrrolins beträgt auf Wasser von 22° bezogen 0,9014. Das α-Methyl-pyrrolin ist sehr leicht löslich in Alkohol. Äther und Wasser. Es besitzt dieser Körper ausserordentlich starke basische Eigenschaften. Mit Salzsäure bildet er dichte, weisse Nebel. Bei längerem Stehen bräunt sich die Base rasch unter Zersetzung.

Bemerkenswert ist die hygroscopische Eigenschaft der meisten ihrer Salze.

Salzsaures Salz des α-Methyl-pyrrolins.

$C_5H_9N.HCl.$

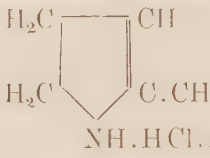


Hergestellt wurde das Salz durch Zersetzen von α-Methyl-pyrrolin mit der berechneten Menge Salzsäure vom Sp. G. 1,1. Erst nach langem Stehen im Vacuum krystallisierte der auf dem Wasserbade vorsichtig bis zur Syrupdicke eingedampfte Rückstand teilweise in breiter, blättriger Skruktur aus. Beim Herausnehmen an die Luft zerflossen die Krystalle in kürzester Zeit. Die durch schnelles Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge getrennten wenigen Krystalle

erwiesen sich als schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Infolge seiner äusserst hygroskopischen Eigenschaft wurde der Körper nicht weiter untersucht.

Golddoppelsalz des α-Methyl-pyrrolins.

$C_5H_9N.HCl.AuCl_3$.



Zu der in salzsaurer wässriger Lösung sich befindlichen Base wurde die berechnete Menge Goldchlorid zugesetzt. Es fällt schon dabei ein helles, gelbes, krystallinisches Salz aus. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus alkoholischer Lösung umkrystallisiert. In schönen, langen Nadeln konnte das Salz auch aus einer vorsichtig angewärmten, wässrigen Lösung erhalten werden. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Goldabscheidung, besonders leicht in warmer alkoholischer Lösung. Es ist das Goldsalz leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser. Unlöslich ist es in Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108°, jedoch beginnt es bereits bei 106° zu zerfliessen. Die Analysen des Goldsalzes ergaben folgende Resultate:

I. 0,1280 gr Substanz ergaben 0,0597 gr Au
II. 0,2034 gr „ „ 0,0950 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
46,58 % Au	I. 46,64 % Au
	II. 46,71 % Au.

Platindoppelsalz des α-Methyl-pyrrolins.

$(C_5H_9N.HCl)_2.PtCl_4$.

Zu α-Methyl-pyrrolin, das sich in salzsaurer Lösung befand, wurde die zur Salzbildung berechnete Menge Platin-

chlorid zugesetzt. Es bleibt dann das Salz noch in Lösung. Erst nachdem die Lösung im Exsiccator annähernd bis zur Syrupdicke eingedunstet war, konnten daraus Krystalle in schwertähnlicher Form erhalten werden. Diese wurden durch schnelles Abpressen von der Mutterlauge gereinigt, einige Male mit ätherischem Alkohol gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurden durch Verdunsten des Alkohols im Exsiccator schöne, schwertförmige, braune Krystalle erhalten. Es ist das Platinsalz äusserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt zwischen 141° und 142°, jedoch schon bei 130° schwärzt es sich unter Zersetzung. Die Analyse dieses Salzes, welches seiner hygroscopischen Eigenschaft wegen im Wägeröhrchen getrocknet, und dann im verschlossenen Röhrchen gewogen werden musste, ergab folgende Resultate:

I. 0,2511 gr Substanz ergaben 0,0845 gr Pt
II. 0,2089 gr „ „ 0,0709 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
33,81 % Pt	I. 33,65 % Pt
	II. 33,94 % Pt.

Quecksilbersalz des α-Methyl-pyrrolins

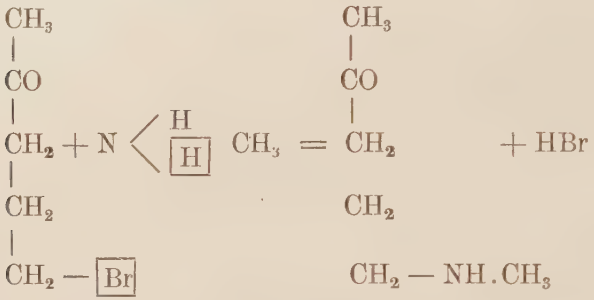
Es konnte dieses Salz auch aus den verschiedensten Lösungsmitteln nur als ein dicker Syrup erhalten werden und schloss es infolgedessen eine weitere Untersuchung aus.

N-Methyl-α-methylpyrrolin.

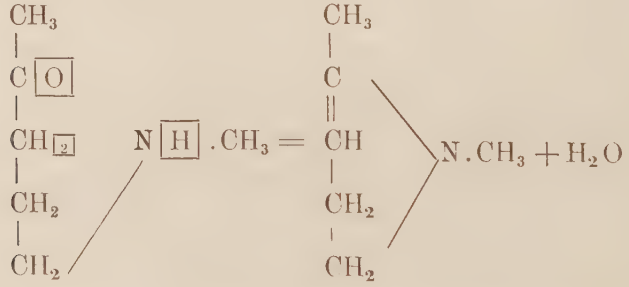
$C_6H_{11}N$.

Noch energischer als Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wässriges Methylamin auf Brompropylmethylketon ein. Bei der Einwirkung dieser beiden Körper könnte

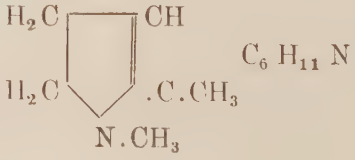
ebenso, wie vorher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon unter Bromwasserstoffhaltung ein in der Amidogruppe methyliertes Amidoketon entstehen, wie folgende Formel zeigt.



Es bleibt aber hierbei die Reaktion nicht stehen, sondern findet eine weitere Wasserabspaltung des Amidoketons statt, und erhält man, wie die spätere Untersuchung und das Verhalten der Base gegen Jodmethyl gezeigt hat, eine als das Amidoketon um ein Molekül H_2O ärmere tertiäre Base. Der Vorgang spielt sich nach folgender Gleichung ab.



Dieser Körper nun würde ein am Stickstoff methyliertes α-Methyl-pyrrolin sein.



Die Einwirkung von Methylamin auf Brompropylmethylketon ging folgendermassen vor sich: Zu 17,3 gr 33%igem wässrigem Methylamin, der doppelten berechneten theoretischen Menge, wurden unter Kühlung in Eiswasser und fortwährendem Umschütteln allmählich 15 gr Brompropylmethylketon zugesetzt. Die Mischung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln weitere 24 Stunden stehen gelassen. Das Bromür war dann vollkommen verschwunden und hatte sich oben auf dem völlig rotgefärbten Kolbeninhalt eine beträchtliche Schicht einer dicken harzig aussehenden Masse abgesondert. Auf Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Wasser schied sich das harzige Produkt klar von der übrigen Flüssigkeit ab. Von diesem wurde dann abfiltriert.

Um das unangegriffene Methylamin wieder zu gewinnen, wurden von dem Filtrat zunächst cr. 15 ccm abdestilliert, worin sich dann der grösste Teil des unverbrauchten, überschüssigen Methylamins befand. In dem zurückbleibenden Filtrat wurde die Base durch festes Kalihydrat abgeschieden und dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. In dem ersten Teil des Destillats war beinah die gesamte Menge der Base enthalten. Es hatte dieser infolge der geringeren Löslichkeit der Base in Wasser, ein milchigweisses, trübes Aussehen. Nachdem 130—150 ccm abdestilliert waren, war die ganze Base übergegangen. In dem Destillat wurde das N-Methyl-α-methyl-pyrrolin durch kohlensaures Kali abgeschieden und abgehoben. Es war die Base stark methylaminhaltig. Um sie von dem Methylamin zu befreien, wurde sie unter Rückflusskühlung so lange auf dem Wasserbade belassen, bis die Gasentwickelung des Kolbeninhalts nur noch sehr schwach war. Daraufhin wurde mit Kalicarbonat weitere 3—4 Stunden unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet, dann die abgeschiedene, wässrige Kalicarbonatlösung mit der Pipette entfernt, und der Kolbeninhalt weitere 24 Stunden mit Kalicarbonat stehen gelassen. Die so getrocknete Base versuchte ich darauf unter gewöhnlichem Luftdruck zu destillieren. Jedoch schon nach

dem ersten Sieden trat eine lebhafte Bräunung ein, augenscheinlich unter Zersetzung. Infolgedessen wurde ein constanter Siedepunkt nicht erreicht. Das Thermometer stieg bald bis auf 120° und konnte ich mit geringem Vor- und Nachlauf die grösste Menge zwischen 123° und 129° auffangen. Um den Verlusten durch Zersetzung vorzubeugen, destillierte ich die Base im Vacuum. Hier ging sie gut und unzersetzt unter einem Druck von 90—92 mm zwischen 53° und 54° über. Die Analyse der frisch destillierten Base ergab folgende Resultate:

I. 0,1289 gr Substanz ergaben 0,3496 gr CO_2
" " " 0,09535 gr C
" " " 0,136 gr H_2O
" " " 0,0151 gr H.

II. 0,1077 gr Substanz ergaben 0,2921 gr CO_2
" " " 0,0797 gr C
" " " 0,1134 gr H_2O
" " " 0,0126 gr H.

I. 0,1360 gr Substanz ergaben nach Dumas 17,2 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 758 mm.

II. 0,1330 gr Substanz ergaben nach Dumas 16,8 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstand von 760,2 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
74,23% C	73,97% C	74,00% C
11,34% H	11,71% H	11,70% H
14,43% N	14,56% N	14,36% N.

Das N-Methyl-α-methylpyrrolin ist eine farblose, wasserhelle, ebenfalls stark pyridinartig riechende Flüssigkeit. Ihr spec. Gew. ist 0,9353 auf Wasser von 22° bezogen. Es besitzt der Körper stark basische Eigenschaften. Mit Salzsäure bildet er dichte weisse Nebel. In Wasser löst er

sich unter starker Erwärmung in der 8—9fachen Menge. Ferner ist er in Alkohol und Äther löslich. Bei längerem Aufbewahren bräunt sich die Base unter Zersetzung. Die Ausbeute an richtig siedender Base betrug 20—22 % der Theorie.

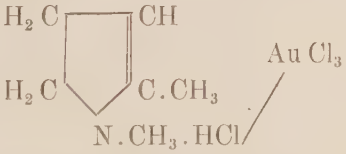
Salzsaures Salz des N-Methyl-α-methylpyrrolins.

$C_6\ H_{11}\ N\ .\ HCl.$

Zur Bildung dieses Salzes wurde die Base in der zur Salzbildung nötigen Menge Salzsäure (vom spec. Gew. 1,1) gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig bis zur Syrupdicke eingedampft. Daraufhin unter den Exsiccator gestellt, krystallisierte nach langer Zeit eine geringe Menge des Salzes aus der syrupösen Flüssigkeit in rötlich gelber, blattförmiger Struktur aus. Es waren diese Krystalle, wie es auch bei dem Methylpyrrolin der Fall gewesen, ebenfalls von äusserst hygroskopischer Natur. Da es trotz vieler Versuche rein krystallisiert nicht erhalten werden konnte, musste die Analyse unterbleiben.

Golddoppelsalz des N-Methyl-α-methylpyrrolins.

$[C_6\ H_{11}\ N\ .\ H\ Cl]\ .\ Au\ Cl_3.$



Zu dem sich in wässriger, salzsaurer Lösung befindlichen N-Methyl-α-methylpyrrolin wurde die zur Salzbildung erforderliche Menge einer 10procentigen Goldchloridlösung zugesetzt. Es schied sich alsbald ein krystallinisches Salz in gelben, körnigen Aggregaten ab. Dieses wurde, nachdem es abgesaugt, mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, dann unter vorsichtigem Anwärmen in Wasser gelöst und unter den Exsiccator gestellt. Nach dem Erkalten hatte

sich ein schönes, gelbes Salz in langen Nadeln abgesetzt. Dieses wurde von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, auf Fliesspapier gebreitet und in den Exsiccator gestellt.

Die Analyse des sorgfältigst getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,2358 gr Substanz ergaben 0,1068 gr Au.
II. 0,2947 gr „ „ 0,1337 gr Au.

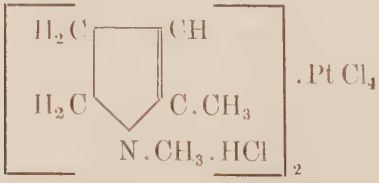
Berechnet:	Gefunden:
45,08 % Au.	45,29 % Au
	45,37 % Au.

Es ist das Goldsalz des N-Methyl-α-methylpyrrolins leicht in warmem Wasser und in Alkohol löslich. Schwer löst es sich in kaltem Wasser und unlöslich ist es in Äther.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 159°, jedoch beginnt es schon vorher sich unter Zersetzung zu schwärzen. Unzersetzt schmolz das Salz bei 159°, wenn man es bei ca. 150° in den Apparat brachte, wo es dann keiner langen Erwärmung ausgesetzt war.

Platindoppelsalz des N-Methyl-α-methylpyrrolins.

$(C_6\ H_{11}\ N\ .\ HCl)_2\ .\ Pt\ Cl_4$.



Zu der sich in wässriger salzsaurer Lösung befindlichen Base wurde die berechnete Menge Platinchlorid zugesetzt. Es fiel das Salz infolge seiner Löslichkeit in Wasser nur zum kleinsten Teil als ein unscheinbares, amorphes Pulver aus. Krystallinisch wurde das Salz erhalten durch den Zusatz des doppelten Volumens Alkohol zu der wässrigen

Lösung. Das so in kleinen Kryställchen erhaltene Salz wurde durch Absaugen getrennt, und dann unter leichtem Erwärmen, nachdem es mehrere Male mit kaltem Alkohol gewaschen war, in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte unter dem Exsiccator ein rötlich gelbes, gut ausgebildetes Salz aus, welches von der Mutterlauge durch Abgiessen getrennt wurde. Die Analyse des gut getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,2997 gr Substanz ergaben 0,0962 gr Pt.
II. 0,2580 gr „ „ 0,0836 gr Pt.

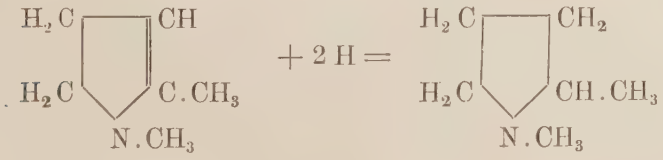
Berechnet:	Gefunden:
32,24% Pt.	32,10% Pt.
	32,40% Pt.

Das Platinsalz löst sich leicht in Wasser. Schwer löslich ist es in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei der Schmelzpunktbestimmung trat schon bei 140° eine Bräunung des Salzes ein, die zuletzt in tiefes Schwarz überging. Unter Aufbrausen und unter Zersetzung schmolz das Salz bei 172—173°.

Reduktion des Dimethylpyrrolins zu Dimethylpyrrolidin.

Durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff kann das N-Methyl-α-methylpyrrolin in N-Methyl-α-methylpyrrolidin übergehen.

Die Aufnahme der zwei Atome Wasserstoff erfolgt unter Spaltung der einen in dem N-Methyl-α-methylpyrrolin vorhandenen doppelten Bindung.



N - Methyl - α - methylpyrrolidin.

$C_6 H_{13} . N.$

Zur Ausführung der Reduktion löste ich 8 gr N-Methyl-α-methylpyrrolin in 70 - 80 gr Wasser, versetzte die Lösung mit 90 gr Salzsäure vom Spec. Gew. 1,10 und erhitzte mit 30 gr Zinn 15 Stunden lang. Es wurde besonders auf eine beständige, ziemlich energische Wasserstoffentwickelung gesehen. Nach 15stündigem Erhitzen wurde abermals Zinn und Salzsäure zugegeben und noch weitere 15 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts hatte sich obenaufschwimmend eine geringe Menge einer schwarzen, harzigen Masse, die sich schon im Verlauf der Reduktion gebildet hatte, abgeschieden. Durch Filtration wurde die wässrige Lösung von den festen Bestandteilen und dem rückständigen Zinn getrennt. Das Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt, und daraus dann mit Wasserdämpfen die Base solange übergetrieben, bis das übergehende Wasser nur noch schwach alkalisch reagierte.

Aus dem Destillat wurde die reducierte Base durch Pottasche abgeschieden und im Scheidetrichter getrennt. Trotzdem die Pottaschelösung vollkommen koncentriert war, hinterblieb ihr nach der Trennung dennoch ein ungewöhnlich starker Geruch nach Base.

Ich sah mich dadurch veranlasst, die Lauge mehrmals mit Aether auszuschütteln. Dieser nach dem Schütteln stark alkalisch reagierende, ätherische Auszug wurde mit Salzsäure durchschüttelt und daraufhin der Äther abdestilliert. Das so als hellbrauner Syrup restierende salzsaure Salz wurde, nachdem es in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Kali zerlegt. Die sich darauf abscheidende Base wurde von der Lauge getrennt und der schon gewonnenen Base zugegeben. Es betrug die auf diese Weise aus der Lauge wiedergewonnene Base ungefähr $^1/_5$ der zuerst gewonnenen.

Hierauf wurde die reducierte Base mit Pottasche vier Stunden unter Erwärmung und Rückflusskühlung auf dem Wasserbade getrocknet, die concentrierte Pottaschelösung

mit der Pipette entfernt und die Base weitere 24 Stunden mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Während des Stehenlassens war eine nennenswerte Wasserabscheidung nicht mehr erfolgt.

Die so getrocknete Base wurde nun unter einem Druck von 753,4 mm destilliert. Sie ging neben einem geringen Vor-, aber ziemlich bedeutenden Nachlauf zwischen 86° und 89° über. Nachdem die Temperatur 89° überschritten hatte, begann ein plötzliches Steigen des Thermometers bis auf 120°, wo dann die Temperatur langsam bis auf 131° stieg. Dieser Teil des Destillats bildete voraussichtlich noch unangegriffenes N-Methyl-α-methylpyrrolin. Eine später von dem im Vacuum frisch destillierten Körper ausgeführte Analyse bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Nachdem das Thermometer 131° überschritten, stieg es, während nur wenige Tropfen in die erneuerte Vorlage übergingen, rapide bis auf 200°, dann langsamer bis auf 203°. Nun begann unter Ausstossung basischer Dämpfe ein dickes, schweres, gelblich gefärbtes Öl überzugehen. Dieses wurde dann nochmals destilliert und bekam ich cr. 0,8 gr eines zwischen 203° und 204° übergehenden Öls von basischer Eigenschaft. Ein Versuch krystallisierte Salze zu erhalten, gelang mir jedoch nicht. Wegen der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge wurde dieses Öl nicht weiter untersucht.

Der zwischen 86° und 89° aufgefangene Teil wurde nochmals fraktioniert und gelang es mir hieraus eine constant zwischen 87° und 88.5° übergehende Fraktion zu erhalten. Die Ausbeute an dieser rein siedenden Base betrug 15 bis 18 % der Theorie.

Die Analyse der Base ergab folgende Resultate:

I. 0,1033 gr Substanz ergaben 0,2743 gr CO_2
„ „ „ 0,1242 gr H_2O
„ „ „ 0,0748 gr C
„ „ „ 0,0138 gr H

II. 0,1223 gr Substanz ergaben 0,3252 gr CO_2
„ „ „ 0,1467 gr H_2O
„ „ „ 0,0887 gr C
„ „ „ 0,0163 gr H.

I. 0,1330 Substanz ergaben nach Dumas 17 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 755,2 mm.

II. 0,1270 gr Substanz ergaben nach Dumas 16,20 ccm feuchtes Stickgas bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstande von 754,0 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
72,73 % C	72,41 % C	72,53 % C
13,13 % H	13,36 % H	13,33 % H
14,14 % N	14,51 % N	14,33 % N.

Es ist das N-Methyl-α-Methyl-pyrrolidin eine etwas schwächer piperidinartig, mehr stehend ammoniakalisch riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, mit starken basischen Eigenschaften. Beim Zusammenbringen mit Salzsäure bildet sie schwere weisse Nebel. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther und Wasser. Ihr Sp. G. beträgt auf Wasser von 20° bezogen 0,8313.

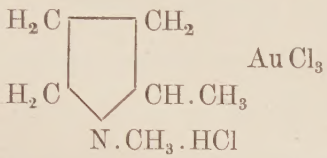
Salzsaures Salz das N-Methyl-α-methyl-pyrrolidins.

$C_6H_{13}N.HCl$.

Nach dem Zusammenbringen von Base und der erforderlichen Menge Salzsäure (Sp. G. 1,10) wurde die wässrige Lösung vorsichtig bis zur Syrupdicke eingedampft. Es zeigte dieser eine hellbräunliche Farbe. Unter den Exsiccator gebracht, wurde er zähflüssiger. Krystalle konnten jedoch auch aus verschiedenen anderen Lösungsmitteln nicht erhalten werden.

Goldsalz des N-Methyl-α-methyl-pyrrolidins.

$[C_6H_{13}.N.HCl].AuCl_3.$



Zu der, in stark salzsaurer wässriger Lösung befindlichen Base, wurde die berechnete Menge Goldchlorid zugesetzt. Es fällt schon bald beim Zusatz der ersten Tropfen des Goldchlorids ein schönes gelbes, krystallinisches Salz aus. Von dem ausgefallenen Salze wurde die wässrige Lösung abgegossen, das Goldsalz mehreremals mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus Äther umkrystallisiert. Es wurde so in körniger, schöner krystallinischer Struktur erhalten. Es ist das Goldsalz leicht löslich in Äther und Alkokol, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Bei stärkerem Erwärmen mit Wasser und Alkohol zersetzt es sich jedoch rasch unter Au-Abscheidung. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes liegt zwischen 179° und 180°. Jedoch schon bei 160° beginnt es, sich stark zu bräunen.

Platinsalz des N-Methyl-α-methyl-pyrrolidins.

$[C_6H_{13}N.HCl]_2PtCl_4.$

Nach dem Zusammenbringen der berechneten Menge Platinchlorid mit der in salzsaurer, wässriger Lösung sich befindlichen Base wurde vorsichtig bis zur Syrupdicke eingedampft. Es restierte ein zähflüssiger, dunkelbraun gefärbter Syrup, der selbst nach tagelangem Stehen im Vacuum keine Krystallisation zeigte. Auch aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte nach dem Verdunsten derselben im Vacuum stets nur ein brauner Syrup mit nur äusserst geringer Krystallbildung erhalten werden. Eine Analyse des Salzes konnte wegen der Unmöglichkeit der Krystallisation nicht vorgenommen werden.

Die infolge der schweren Krystallisationsfähigkeit der beiden anderen Salze nur vom Goldsalz ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2911 gr Substanz ergaben 0,1309 gr Au
II. 0,2743 gr „ „ 0,1226 gr Au

Berechnet:	Gefunden:
44,88 % Au	I. 44,97 % Au
	II. 44,70 % Au.

Sowohl das α-Methyl-pyrrolin, als auch das N-Methyl-α-methyl-pyrrolin und das N-Methyl-α-methyl-pyrrolidin zeigten in starkem Masse die Reaktionen des Pyrrols. So nahm besonders durch die Dämpfe des N-Methyl-α-methyl-pyrrolins ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspan eine starke carminrote Färbung an. Mit Isatin und concentrierter Schwefelsäure zeigten alle drei Körper blaue bis violette Farbreaktionen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Königlichen Universität zu Breslau auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat

Professor Dr. Ladenburg

und Herrn

Professor Dr. Michaelis

an dieser Stelle meinen innigsten Dank für das bewiesene Wohlwollen auszusprechen.